

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-181531

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl. C09B 67/50  
C09B 67/12  
G03G 5/06

(21)Application number : 2000-270416

(71)Applicant : KYOCERA MITA CORP

(22)Date of filing : 06.09.2000

(72)Inventor : HAMAZAKI KAZUYA  
WATANABE MASATADA  
KAWAGUCHI HIROBUMI  
IHARA MITSUO  
HIROSHIMA SUSUMU  
KUBOSHIMA DAISUKE

(30)Priority

Priority number : 11292690 Priority date : 14.10.1999 Priority country : JP

**(54) TITANYLPHTHALOCYANINE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION METHOD, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ITS PRODUCTION METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel titanylphthalocyanine crystal which produce a coating liquid capable of stably forming a photosensitive layer having good sensitivity characteristics and excellent in storage stability and to provide an electrophotographic photoreceptor produced therefrom and excellent in sensitivity characteristics.

SOLUTION: This crystal has at least one of the following characteristics (a) and (b): (a) in the differential scanning calorimetry, the crystal has no peak of temperature change in the range of from 50° C to 400° C other than a peak accompanying the evaporation of adsorbed water; and (b) in the CuK $\alpha$  characteristic X-ray diffraction spectrum, the crystal after immersed in an organic solvent for 24 hr and recovered has the maximum peak at a Bragg angle ( $2\theta$ ;  $\pm 0.2^\circ$ ) of 27.7° and has no peak at a Bragg angle of 26.2°. The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer containing the above titanylphthalocyanine crystal. In other electrophotographic photoreceptors, the peak at the Bragg angle ( $2\theta$ ;  $\pm 0.2^\circ$ ) of 26.2° is not higher than the maximum peak even when a titanylphthalocyanine crystal isolated from the photosensitive layer is immersed in an organic solvent for 24 hr.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 06.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181531

(P2001-181531A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z 2 H 0 6 8
67/12		67/12	
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1

審査請求 有 請求項の数20 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2000-270416(P2000-270416)	(71) 出願人	000006150 京セラミタ株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22) 出願日	平成12年9月6日 (2000.9.6)	(72) 発明者	浜崎 一也 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラミタ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-292690	(72) 発明者	渡辺 征正 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラミタ株式会社内
(32) 優先日	平成11年10月14日 (1999.10.14)	(74) 代理人	100075155 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタニルフタロシアニン結晶とその製造方法、および電子写真感光体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な感度特性を有する感光層を安定して形成することが可能な、貯蔵安定性に優れた塗工液を製造しうる、新規なチタニルフタロシアニン結晶と、それを用いた感度特性に優れた電子写真感光体とを提供する。

【解決手段】 チタニルフタロシアニン結晶は、下記

(a)(b)の特性のうち少なくとも一方を満足する。

(a) 結晶が、示差走査熱量分析において、吸着水の気化に伴うピーク以外は50℃から400℃まで温度変化のピークを有しない。

(b) 有機溶媒中に24時間、浸漬したのち回収した結晶が、Cu K $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークを有しない。

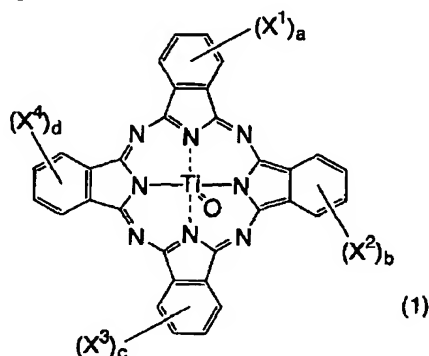
電子写真感光体は、上記チタニルフタロシアニン結晶を含む感光層を有する。他の電子写真感光体は、感光層から単離したチタニルフタロシアニン結晶を有機溶媒中で24時間、浸漬してもブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 26.2^\circ$ のピークが最大ピークを超えない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】チタニルフタロシアニン化合物を結晶化したチタニルフタロシアニン結晶であって、示差走査熱量分析において、吸着水の気化に伴うピーク以外は、50℃から400℃まで温度変化のピークを有しないことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 2】式(1)：

【化 1】



〔式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ および $X^4$ は同一または異なってハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ は同一または異なって0～4の整数を示す。〕で表されるチタニルフタロシアニン化合物から形成され、Cu K $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークを有しないことを特徴とする請求項 1 記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 3】有機溶媒中に24時間、浸漬したのち回収した結晶が、Cu K $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークを有しないことを特徴とする請求項 2 記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 4】有機溶媒が、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、トルエンおよび1,4-ジオキサンからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項 3 記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 5】チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有機溶媒に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程と、

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶を溶媒に溶解したのち、この溶液を貧溶媒中に滴下してチタニルフタロシアニン化合物を再結晶させ、次いで水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する顔料化の工程と、を経て製造されたことを特徴とする請求項 1 記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 6】チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有

機溶媒に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程と、

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶を、アシッドペースト法にて処理する工程と、

処理した低結晶性チタニルフタロシアニン化合物を、水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する工程と、を経て製造されたことを特徴とする請求項 1 記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 7】チタニルフタロシアニン化合物を結晶化したチタニルフタロシアニン結晶であって、有機溶媒中に24時間、浸漬したのち回収した結晶が、Cu K $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークを有しないことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 8】有機溶媒が、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、トルエンおよび1,4-ジオキサンからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項 7 記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項 9】請求項 1 記載のチタニルフタロシアニン結晶を製造する方法であって、

チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有機溶媒に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程と、

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶を溶媒に溶解したのち、この溶液を貧溶媒中に滴下してチタニルフタロシアニン化合物を再結晶させ、次いで水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する顔料化の工程と、を含むことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項 10】請求項 1 記載のチタニルフタロシアニン結晶を製造する方法であって、

チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有機溶媒に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程と、

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶を、アシッドペースト法にて処理する工程と、

処理した低結晶性チタニルフタロシアニン化合物を、水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する工程と、を含むことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項 11】請求項 7 記載のチタニルフタロシアニン結晶を製造する方法であって、

チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有機溶媒中に加

え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程と、

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶を溶媒に溶解したのち、この溶液を貧溶媒中に滴下してチタニルフタロシアニン化合物を再結晶させ、次いで水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する顔料化の工程と、を含むことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項12】請求項7記載のチタニルフタロシアニン結晶を製造する方法であって、

チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有機溶媒中に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程と、

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶を、アシッドペースト法にて処理する工程と、

処理した低結晶性チタニルフタロシアニン化合物を、水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する工程と、を含むことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項13】導電性基体上に感光層を備えた電子写真感光体であって、上記感光層が、請求項1記載のチタニルフタロシアニン結晶を、電荷発生剤として含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項14】導電性基体上に感光層を備えた電子写真感光体であって、上記感光層が、請求項7記載のチタニルフタロシアニン結晶を、電荷発生剤として含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項15】感光層が、チタニルフタロシアニン結晶と、正孔輸送剤および電子輸送剤のうちの少なくとも一方とを結着樹脂中に含有させた単層型感光層であることを特徴とする請求項13または14記載の電子写真感光体。

【請求項16】単層型感光層が、正孔輸送剤および電子輸送剤の両方を含有することを特徴とする請求項15記載の電子写真感光体。

【請求項17】感光層が、チタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層と、正孔輸送剤および電子輸送剤のうちのいずれか一方を含有する電荷輸送層とを積層した積層型感光層であることを特徴とする請求項13または14記載の電子写真感光体。

【請求項18】導電性基体上に、電荷発生剤としてチタニルフタロシアニン結晶を含有する感光層を備えた電子写真感光体であって、当該感光層から単離し、温度23±1℃、相対湿度50～60%の条件下でテトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち回収したチタニルフタロシアニン結晶が、CuKα特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角2θ±0.2°=2

7.2°に最大ピークを有するとともに、26.2°のピーク強度が、上記最大ピークの強度を超えないことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項19】請求項15記載の電子写真感光体を製造する製造方法であって、

チタニルフタロシアニン結晶と、正孔輸送剤および電子輸送剤のうちの少なくとも一方と、結着樹脂とを有機溶媒に加えて塗工液を製造する工程と、

製造した塗工液を塗布し、乾燥させて単層型感光層を形成する工程と、を含むことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項20】請求項17記載の電子写真感光体を製造する製造方法であって、

チタニルフタロシアニン結晶と、結着樹脂とを有機溶媒に加えて塗工液を製造する工程と、

製造した塗工液を塗布し、乾燥させて電荷発生層を形成する工程と、を含むことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタニルフタロシアニン化合物から形成される新規なチタニルフタロシアニン結晶、およびその製造方法と、上記チタニルフタロシアニン結晶を電荷発生剤として用いた電子写真感光体、並びにその製造方法とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】静電式複写機、レーザープリンタ、普通紙ファクシミリ装置などの画像形成装置には電子写真感光体が使用される。電子写真感光体としては、下記の各成分を組み合わせて形成するいわゆる有機感光体が広く使用されている。

・照射により電荷（正孔と電子）を発生する電荷発生剤。

・発生した電荷を輸送する電荷輸送剤。電荷輸送剤は、電荷のうち正孔を輸送する正孔輸送剤と、電子を輸送する電子輸送剤に大別される。

・成膜性を有する結着樹脂。

【0003】有機感光体は、無機半導体材料を用いた無機感光体に比べて製造が容易であるという利点を有している。また有機感光体は、上記電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂などの材料の選択肢が多様であり、機能設計の自由度が大きいという利点もある。上記有機感光体は、導電性基体上に、単層型もしくは積層型の感光層を形成することで構成される。

【0004】このうち単層型感光層は、電荷発生剤を、電荷輸送剤（正孔輸送剤および／または電子輸送剤）とともに結着樹脂中に分散することで形成される。また積層型感光層は、電荷発生剤を含有する電荷発生層と、電荷輸送剤（正孔輸送剤または電子輸送剤）を含有する電荷輸送層とをこの順に、あるいは逆の順に積層すること

で形成される。電荷発生剤としては、感光体の感度域に  
応じて種々の顔料が使用される。

【0005】例えば半導体レーザーや赤外線LEDなど  
から照射される赤外ないし近赤外の波長の光に感応する  
感光体用の電荷発生剤としては、フタロシアニン系顔料  
が広く使用される。上記フタロシアニン系顔料には、そ  
の化学構造によって無金属フタロシアニン化合物、銅フ  
タロシアニン化合物、チタニルフタロシアニン化合物な  
どがある。また、そのそれぞれが種々の結晶型をとりう  
る。

【0006】このため、電荷発生剤として優れた、最適  
な結晶を見出すべく、種々のフタロシアニン化合物の、  
種々の結晶型を有する結晶が、多くの研究者によって検  
討されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】例えば日本国特許第2  
907121号公報には、チタニルフタロシアニンの、  
Y型の結晶型を有する結晶が、同じチタニルフタロシア  
ニンの、他の結晶型を有する結晶に比べて電荷発生剤と  
しての感度特性に優れ、電子写真感光体の感度向上に寄  
与しうることが示されている。上記Y型のチタニルフタ  
ロシアニン結晶を電荷発生剤として使用した単層型感光  
層用の、もしくは積層型感光層のうち電荷発生層用の塗  
工液は、当該結晶を他の成分とともに有機溶媒に加え  
て、均一に分散することで製造される。

【0008】そして上記塗工液を、その製造直後、およ  
そ60分以内の時点で下地上に塗布し、乾燥して形成し  
た層は、上記公報に記載のとおり感度特性に優れたもの  
となる。ところが上記塗工液を、製造後に一定期間（例  
えば24時間）、貯蔵したのち下地上に塗布し、乾燥し  
て形成した層は、上記製造直後の塗工液を使用して形成  
した層に比べて、その感度特性が著しく低下するという  
問題を生じることが、本発明者らの検討によって明らか  
となった。

【0009】つまり上記公報に記載のY型のチタニルフ  
タロシアニン結晶を用いて製造した塗工液は貯蔵安定性  
が悪いため、良好な感度特性を有する感光層を安定して  
形成できないという問題を有することが判明した。本発  
明の主たる目的は、良好な感度特性を有する感光層を安  
定して形成することが可能な、貯蔵安定性に優れた塗工  
液を製造しうる、新規なチタニルフタロシアニン結晶を  
提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、上記チタニルフタロ  
シアニン結晶の製造方法を提供することにある。本発明  
のさらに他の目的は、上記チタニルフタロシアニン結晶  
を用いた、感度特性に優れた電子写真感光体と、その製  
造方法とを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記課  
題を解決するために、本発明者らは、前記公報に記載

の、従来のY型のチタニルフタロシアニン結晶を用いた  
塗工液の貯蔵安定性が悪化する原因について検討を行っ  
た。その結果、下記の事実を見出した。すなわち従来の  
Y型のチタニルフタロシアニン結晶は、塗工液に含まれ  
る、テトラヒドロフランなどの有機溶媒中での安定性が  
悪い。このため塗工液を一定期間に亘って貯蔵した際  
に、その結晶型が、Y型から、あまり感度特性のよくない  
β型に徐々に変化する結晶転移を起こしやすい。この  
ため、かかる塗工液を使用して形成した層は、製造後、  
時間がたつほど、良好な感度特性が得られなくなる傾向  
を示す。

【0012】そこで本発明者らは、チタニルフタロシア  
ニン結晶の、有機溶媒中での安定性を向上すべく、その  
物性について検討した。その結果、下記(a)(b)の2つの  
物性のうちの少なくとも一方を満足するチタニルフタロ  
シアニン結晶が、後述する実施例、比較例の結果からも  
明らかなように、従来の、Y型のチタニルフタロシアニ  
ン結晶に比べて有機溶媒中での安定性に優れており、結  
晶転移を起こしにくいいため、貯蔵安定性に優れた塗工液  
を形成できることを見出し、本発明を完成するに至っ  
た。

(a) 結晶が、示差走査熱量分析において、吸着水の気化  
に伴うピーク以外は50℃から400℃まで温度変化  
のピークを有しない。

(b) 有機溶媒中に24時間、浸漬したのち回収した結晶  
が、CuKα特性X線回折スペクトルにおいて、少なく  
ともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピー  
クを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークを有しない。

【0013】上記本発明のチタニルフタロシアニン結晶  
は、下記の工程を経る本発明の製造方法によって製造す  
ることが可能である。チタニルフタロシアニン化合物を  
水溶性有機溶媒中に加え、加熱下で一定時間、かく拌処  
理し、次いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で  
一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の  
工程

上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシア  
ニン化合物の粗結晶を溶媒に溶解したのち、この溶液を  
貧溶媒中に滴下してチタニルフタロシアニン化合物を再  
結晶させ、次いで水の存在下、非水系溶媒中でミリング  
処理する顔料化の工程

また本発明のチタニルフタロシアニン結晶は、下記の工  
程を経る本発明の他の製造方法によっても製造すること  
ができる。

【0014】チタニルフタロシアニン化合物を水溶性有  
機溶媒中に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、次  
いで上記かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時  
間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理の工程  
上記水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフタロシア  
ニン化合物の粗結晶を、アシッドペースト法にて処理す  
る工程

処理した低結晶性チタニルフタロシアニン化合物を、水の存在下、非水系溶媒中でミリング処理する工程

本発明の電子写真感光体は、前記チタニルフタロシアニン結晶を電化発生剤として含有する感光層を備えることを特徴とする。

【0015】感光層としては、(A) チタニルフタロシアニン結晶と、正孔輸送剤および電子輸送剤のうちの少なくとも一方とを結着樹脂中に含有させた単層型感光層と、(B) チタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層と、正孔輸送剤および電子輸送剤のうちのいずれか一方を含有する電荷輸送層とを積層した積層型感光層とが挙げられる。

【0016】かかる本発明の電子写真感光体は、上記チタニルフタロシアニン結晶等の成分を有機溶媒に加えて製造した塗工液の塗布、乾燥などによって上記の感光層を形成することで、塗工液の製造後の経過期間にかかわらず常に安定した、良好な感度特性を有するものとなる。また本発明のチタニルフタロシアニン結晶は、感光体の製造後も、感光層中で安定に結晶型を維持できるものである。それゆえ感光体は、使用時に感度特性が低下せず、経時的にも安定して良好な感度特性を保持しうるものとなる。

【0017】すなわち本発明の他の感光体は、感光層から単離し、温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \sim 60\%$ の条件下でテトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち回収したチタニルフタロシアニン結晶が、CuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ のピーク強度が、上記最大ピークの強度を超えないことを特徴とする。

【0018】さらに、下記の工程を含む本発明の電子写真感光体の製造方法によれば、塗工液の製造後の経過期間にかかわらず常に安定した、良好な感度特性を有する、前記単層型あるいは積層型の感光層を備えた電子写真感光体を製造することが可能となる。

(単層型) チタニルフタロシアニン結晶その他の成分を有機溶媒に加えて塗工液を製造する工程  
製造した塗工液を塗布し、乾燥させて単層型感光層を形成する工程

(積層型) チタニルフタロシアニン結晶と、結着樹脂とを有機溶媒に加えて塗工液を製造する工程  
製造した塗工液を塗布し、乾燥させて電荷発生層を形成する工程

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を説明する。

〈チタニルフタロシアニン結晶とその製造方法〉本発明のチタニルフタロシアニン結晶は、先に述べたとおり、下記(a)(b)の2つの物性のうちの少なくとも一方を満足するものである。

(a) 結晶が、示差走査熱量分析において、吸着水の気化

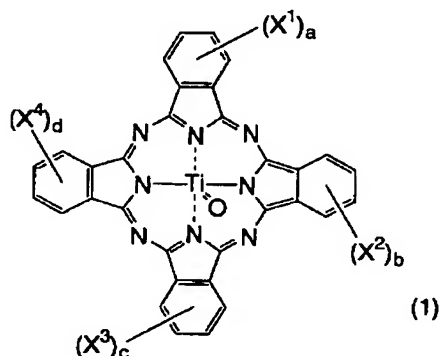
に伴うピーク以外は $50^\circ\text{C}$ から $400^\circ\text{C}$ まで温度変化のピークを有しない。

(b) 有機溶媒中に24時間、浸漬したのち回収した結晶が、CuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークを有しない。

【0020】上記チタニルフタロシアニン結晶としては、一般式(1)：

【0021】

【化2】



【0022】〔式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および $X^4$ は同一または異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示し、a、b、cおよびdは同一または異なって0～4の整数を示す。〕で表されるチタニルフタロシアニン化合物の結晶であって、Y型、またはそれに類似した結晶型を有するものが挙げられる。すなわち銅の特性X線であるCuK $\alpha$ （波長 $1.541\text{\AA}$ ）を線源として測定されたCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に最大ピークを有するとともに、 $26.2^\circ$ にピークがないチタニルフタロシアニン結晶が好適である。

【0023】前記(b)において結晶を浸漬する有機溶媒としては、前述したテトラヒドロフランの他、トルエン、ジクロロメタン、1,4-ジオキサンなどの1種または2種以上が挙げられる。結晶の安定性を評価する基準となる有機溶媒中への浸漬は、塗工液を実際に保管する際と同じ条件下で行えばよい。例えば温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \sim 60\%$ の条件下の、密閉系中で放置するのがよい。

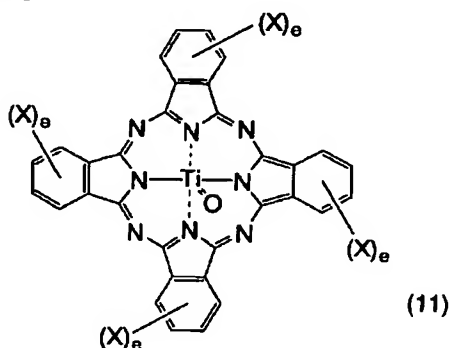
【0024】前記一般式(1)中の $X^1 \sim X^4$ に相当するハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。またアルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの、炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。さらにアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert

ーブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどの、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

【0025】上記チタニルフトロシアニン化合物の好適な例としては、前記一般式(1)中のX'～X'がいずれも同じ基Xで、かつその置換数を示すa～dがいずれも同じ数eである、一般式(11)：

【0026】

【化3】



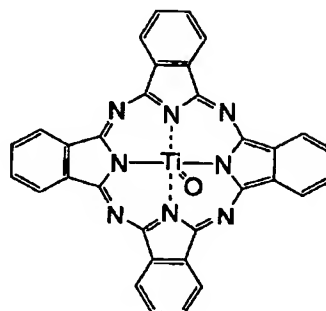
【0027】【式中、Xはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示し、eは\*

\*0～4の整数を示す。】で表される化合物が挙げられる。中でもeが0である、式(11-1)：

【0028】

【化4】

10

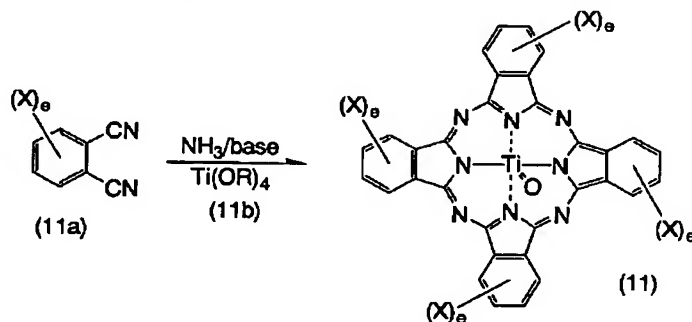


(11-1)

【0029】で表される無置換のチタニルフトロシアニンが最も好適に使用される。前記一般式(11)で表され、かつ前述した(a)(b)の少なくとも一方の物性を満足するチタニルフトロシアニン結晶を製造するには、まず下記反応工程式：

【0030】

【化5】

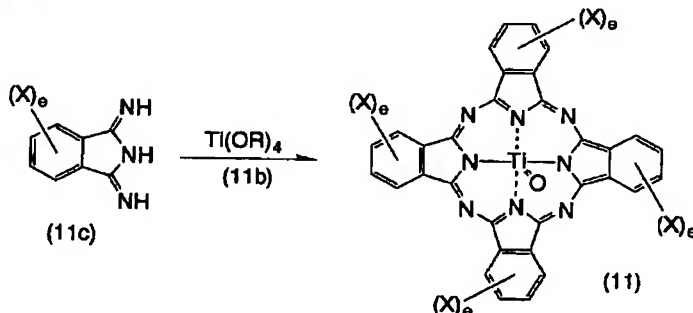


【0031】【式中、Xおよびeは前記と同じである。またRは、前記と同じ炭素数1～6のアルキル基を示し、特にn-ブチルが好ましい。】に示すように、フトロニトリルまたはその誘導体(11a)とチタンアルコキシ ※

※ド(11b)とを反応させるか、あるいは下記反応工程式：

【0032】

【化6】



【0033】【式中、Xおよびeは前記と同じである。またRは、前記と同じ炭素数1～6のアルキル基を示し、特にn-ブチルが好ましい。】に示すように、1、

3-ジイミノインドリンまたはその誘導体(11c)とチタンアルコキシド(11b)とを反応させるなどして、チタニルフトロシアニン化合物(11)を合成する。次にこのチタ

ニルフトロシアニン化合物(11)を水溶性有機溶媒に加え、加熱下で一定時間、かく拌処理し、ついで当該かく拌処理よりも低温の温度条件下で一定時間、液を静置して安定化処理する顔料化前処理を行う。

【0034】顔料化前処理に使用する水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、プロピオン酸、酢酸、N-メチルピロリドン、エチレングリコール等の1種または2種以上が挙げられる。なお水溶性有機溶媒には、少量であれば、非水溶性の有機溶媒を添加してもよい。顔料化前処理のうちかく拌処理の条件は特に限定されないが、およそ70〜200℃程度の温度範囲の一定温度条件下で、1〜3時間程度のかく拌処理を行うのが好ましい。

【0035】またかく拌処理後の安定化処理の条件も特に限定されないが、およそ10〜50℃程度、特に好ましくは23±1℃前後の温度範囲の一定温度条件下で、5〜10時間程度、液を静置して安定化させるのが好ましい。次に、上記顔料化前処理の終了後、水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフトロシアニン化合物の粗結晶を、さらに常法に従って溶媒に溶解したのち貧溶媒中に滴下して再結晶させ、ついでろ過、水洗、ミリング処理、ろ過、乾燥などの工程を経て顔料化する。そうすると、前述した(a)(b)の物性を満足する、本発明のチタニルフトロシアニン結晶が製造される。

【0036】ミリング処理は、水洗後の固体を乾燥させずに水が存在した状態で、非水系溶媒中に分散してかく拌する処理である。粗結晶を溶解する溶媒としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、臭化エチル、臭化ブチル等のハロゲン化炭化水素類、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリブromo酢酸等のトリハロ酢酸類、および硫酸等の1種または2種以上の任意の組み合わせが挙げられる。

【0037】また再結晶のための貧溶媒としては、例えば水が挙げられる他、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類やアセトン、ジオキサン等の水溶性有機溶媒が挙げられ、これらがそれぞれ1種単独で、もしくは2種以上の任意の組み合わせで使用される。さらにミリング処理のための非水系溶媒としては、例えばクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒が挙げられる。

【0038】本発明のチタニルフトロシアニン結晶は、下記の方法で製造することもできる。すなわち上記顔料化前処理後、水溶性有機溶媒を除去して得たチタニルフトロシアニン化合物の粗結晶を、まずアシッドペースト法によって処理する。具体的には、上記粗結晶を酸に溶解し、この溶液を氷冷下の水中に滴下したのち一定時間にわたってかく拌し、さらに23±1℃付近で静置して再結晶させる。

【0039】次に、上記の処理をして得た低結晶性チタニルフトロシアニン化合物をろ過し、水洗した後、乾燥させずに水が存在した状態で、非水系溶媒中に分散して前記ミリング処理をする。そして処理後の個体をろ別し、乾燥すると、前述した(a)(b)の物性を満足する、本発明のチタニルフトロシアニン結晶が得られる。アシッドペースト法に使用する酸としては、例えば濃硫酸、スルホン酸等が挙げられる。またミリング処理に使用する非水系溶媒は前記と同様である。〈電子写真感光体とその製造方法〉本発明の電子写真感光体は、上記本発明のチタニルフトロシアニン結晶を電荷発生剤として含有する感光層を、導電性基体上に設けたことを特徴とするものである。

【0040】また本発明の他の電子写真感光体は、感光層から単離したチタニルフトロシアニン結晶を、温度23±1℃、相対湿度50〜60%の条件下でテトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち回収して、当該チタニルフトロシアニン結晶のCuKα特性X線回折スペクトルを測定した際に、少なくともブラッグ角2θ±0.2°=27.2°に最大ピークを有するとともに、26.2°のピーク強度が、上記最大ピークの強度を超えないことを特徴とするものである。

【0041】24時間の浸漬後に、ブラッグ角2θ±0.2°=26.2°のピーク強度が最大ピーク(27.2°)の強度を超えるようなチタニルフトロシアニン結晶は、感光体の製造後も安定に結晶型を維持しているとは言えない。よって、かかるチタニルフトロシアニン結晶を使用した感光体は、経時的に安定して良好な感度特性を保持しうるものとはなりえない。感光層からチタニルフトロシアニン結晶を単離するには、まず基材からはく離した感光層をテトラヒドロフランなどで溶解したのち、溶液をデカンテーションするか、またはろ過すればよい。

【0042】感光層には、前述したようにいわゆる単層型感光層と積層型感光層とがあるが、本発明はこのいずれにも適用可能である。単層型の感光層は、電荷発生剤であるチタニルフトロシアニン結晶を、電荷輸送剤、ならびに結着樹脂とともに適当な有機溶媒に溶解または分散した塗工液を、塗布などの手段によって導電性基体上に塗布し、乾燥させることで形成される。かかる単層型の感光層は、層構成が簡単で生産性に優れている。

【0043】電荷輸送剤としては、電子輸送剤および正孔輸送剤のうちのいずれか一方または両方が使用できる。特に上記両輸送剤を併用した単層型の感光層は、単独の構成で正負いずれの帯電にも対応できるという利点がある。電子輸送剤としては、電荷発生剤であるチタニルフトロシアニン結晶とのマッチングがよく、当該チタニルフトロシアニン結晶で発生した電子を結晶から引き抜いて、効率よく輸送できるものが望ましい。同様に正孔輸送剤としても、上記チタニルフトロシアニン結晶と



のマッチングがよく、当該チタニルフタロシアニン結晶で発生した正孔を結晶から引き抜いて、効率よく輸送できるものが望ましい。

【0044】また電子輸送剤と正孔輸送剤とが共存する系では、両者が電荷移動錯体を形成して、感光層全体での電荷輸送能の低下を引き起こし、感光体の感度が低下するのを防止すべく、両輸送剤の組み合わせについても配慮する必要がある。つまり両輸送剤を、正孔輸送および電子輸送が効率よく起こる高濃度で同一層中に含有させても、層中で電荷移動錯体が形成されず、正孔輸送剤は正孔を、電子輸送剤は電子を、それぞれ効率よく輸送できる、両者の組み合わせを選択するのが望ましい。

【0045】積層型の感光層は、まず導電性基体上に、塗布または蒸着などの手段によって、電荷発生剤であるチタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層を形成し、ついでこの電荷発生層上に、電荷輸送剤と結着樹脂とを含む塗工液を、塗布などの手段によって塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することで形成される。また上記とは逆に、導電性基体上に電荷輸送層を形成し、その上に電荷発生層を形成してもよい。

【0046】ただし電荷発生層は、電荷輸送層に比べて膜厚がごく薄いため、その保護のためには、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成するのが好ましい。積層型感光層は、上記電荷発生層、電荷輸送層の形成順序と、電荷輸送層に使用する電荷輸送剤の種類によって、正負いずれの帯電型となるかが選択される。例えば、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成した層構成において、電荷輸送層の電荷輸送剤として正孔輸送剤を使用した場合には、感光層は負帯電型となる。この場合、電荷発生層には電子輸送剤を含有させてもよい。電荷発生層に含有させる電子輸送剤としては、電荷発生剤であるチタニルフタロシアニン結晶とのマッチングがよく、当該チタニルフタロシアニン結晶で発生した電子を結晶から引き抜いて、効率よく輸送できるものが望ましい。

【0047】一方、上記の層構成において、電荷発生層の電荷輸送剤として電子輸送剤を使用した場合には、感光層は正帯電型となる。この場合、電荷発生層には正孔輸送剤を含有させてもよい。電荷発生層に含有させる正孔輸送剤としては、電荷発生剤であるチタニルフタロシアニン結晶とのマッチングがよく、当該チタニルフタロシアニン結晶で発生した正孔を結晶から引き抜いて、効率よく輸送できるものが望ましい。

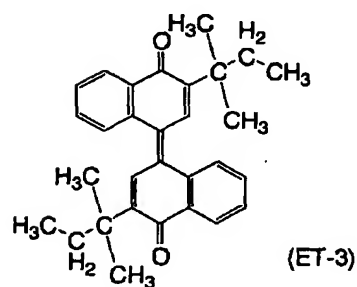
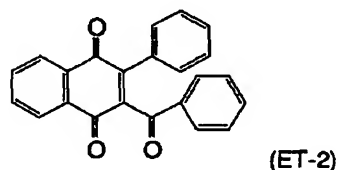
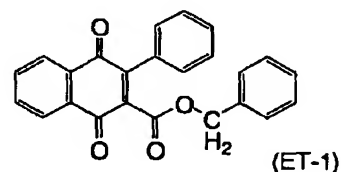
【0048】電子輸送剤としては、従来公知の種々の電子輸送性化合物がいずれも使用可能である。特にベンゾキノン系化合物、ジフェノキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、マロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、フルオレノン系化合物〔例えば2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノンなど〕、ジニトロベンゼ

ン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、無水こはく酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸、2, 4, 7-トリニトロフルオレノンイミン系化合物、エチル化ニトロフルオレノンイミン系化合物、トリプトアントリン系化合物、トリプトアントリンイミン系化合物、アザフルオレノン系化合物、ジニトロピリドキナゾリン系化合物、チオキサントン系化合物、2-フェニル-1, 4-ベンゾキノン系化合物、2-フェニル-1, 4-ナフトキノン系化合物、5, 12-ナフタセンキノン系化合物、 $\alpha$ -シアノスチルベン系化合物、4'-ニトロスチルベン系化合物、ならびに、ベンゾキノン系化合物の陰イオンラジカルとカチオンとの塩などの電子吸引性化合物が好適に使用される。これらはそれぞれ単独で使用される他、2種以上を併用することもできる。

【0049】中でも特に下記式(ET-1)~(ET-6)で表される化合物が、いずれも前記チタニルフタロシアニン結晶とのマッチングがよく、かつ電子輸送能に優れた電子輸送剤として、好適に使用される。

【0050】

【化7】



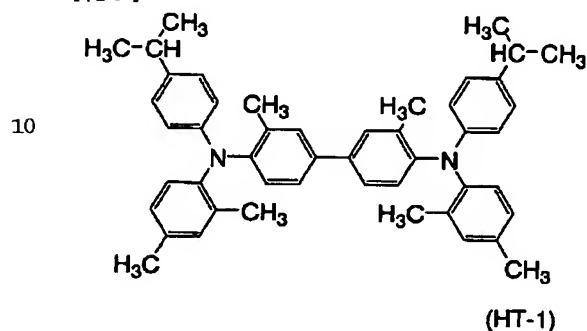
【0051】

【化8】

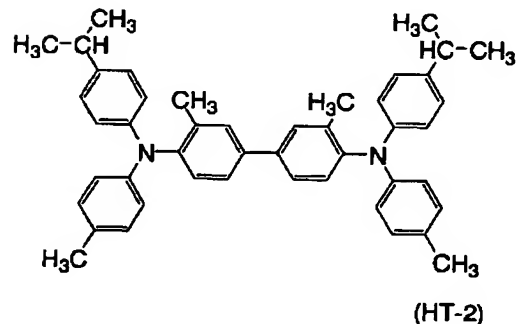
【0053】中でも特に下記式(HT-1)～(HT-17)で表される化合物が、いずれも前記チタニルフタロシアン結晶とのマッチングがよく、かつ正孔輸送能に優れた正孔輸送剤として、好適に使用される。

【0054】

【化9】

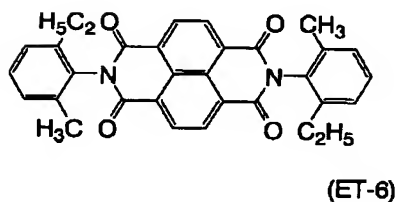
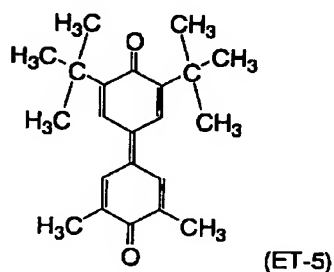
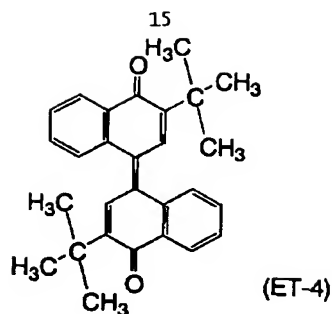


20



【0055】

30 【化10】



【0052】また正孔輸送剤としては、従来公知の種々の正孔輸送性化合物がいずれも使用可能である。特にベンジジン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、ナフチレンジアミン系化合物、フェナントリレンジアミン系化合物、オキサジアゾール系化合物〔例えば2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなど〕、スチリル系化合物〔例えば9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセンなど〕、カルバゾール系化合物〔例えばポリ-N-ビニルカルバゾールなど〕、有機ポリシラン化合物、ピラゾリン系化合物〔例えば1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンなど〕、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物、ブタジエン系化合物、ビレン-ヒドラゾン系化合物、アクロレイン系化合物、カルバゾール-ヒドラゾン系化合物、キノリン-ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、スチルベン-ヒドラゾン系化合物、およびジフェニレンジアミン系化合物などが好適に使用される。これらはそれぞれ単独で使用される他、2種以上を併用することもできる。

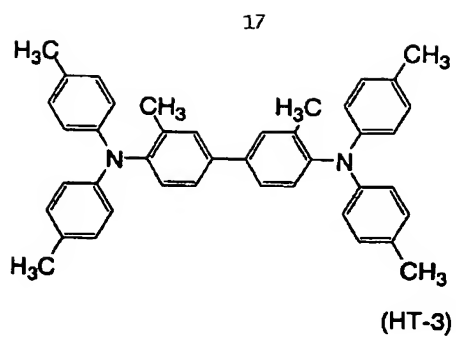
(10)

特開 2 0 0 1 - 1 8 1 5 3 1

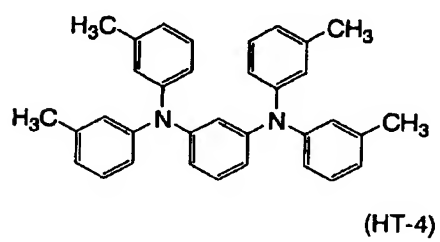
18

{ 0 0 5 6 }

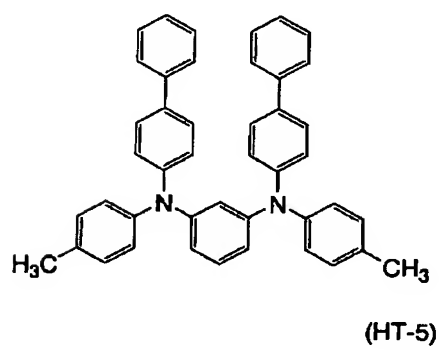
{ 化 1 1 }



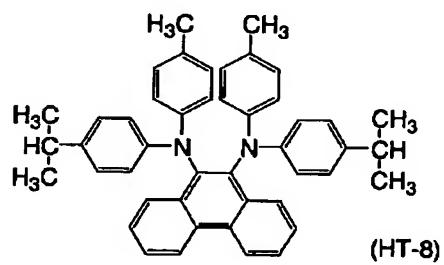
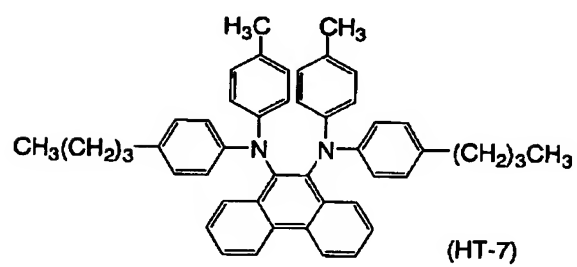
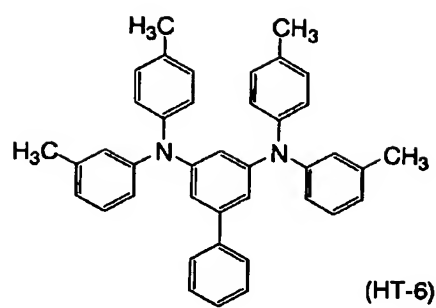
10



20



30

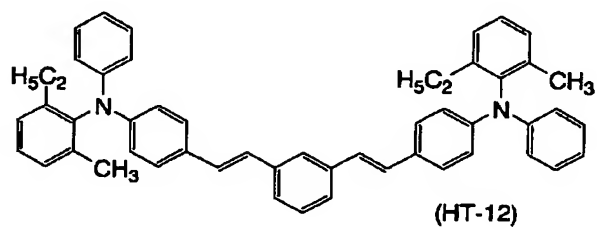
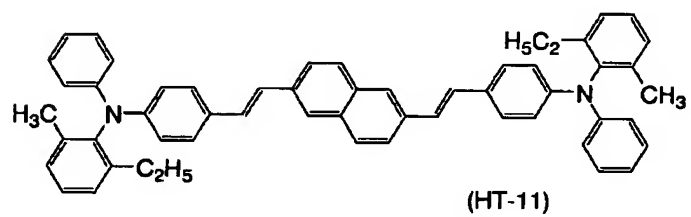
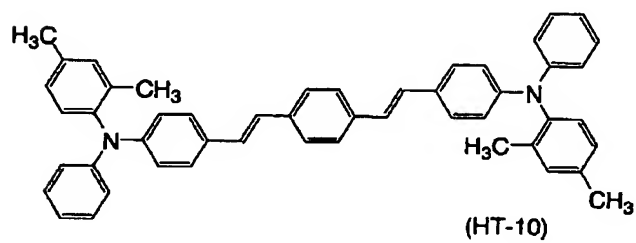
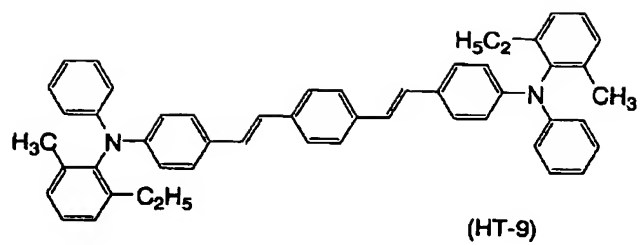


【0057】

【化12】

21

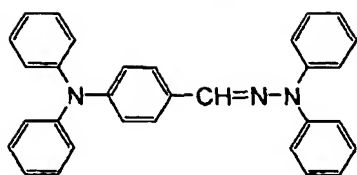
22



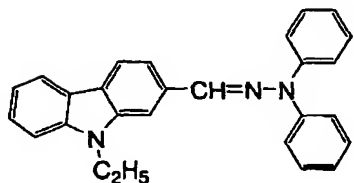
[0058]

[化13]

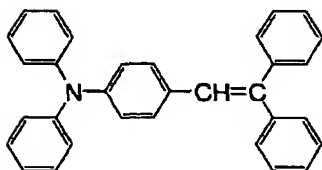
23



(HT-13)



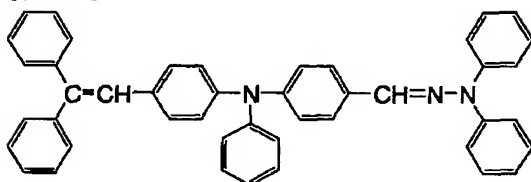
(HT-14)



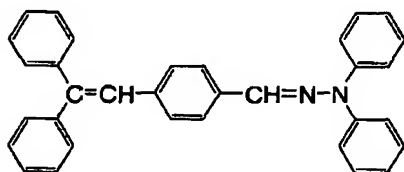
(HT-15)

【0059】

【化14】



(HT-16)



(HT-17)

【0060】結着樹脂としては、例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビ

24

ニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂などの熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシ-アクリレート、ウレタン-アクリレートなどの光硬化性樹脂などがあげられる。これら結着樹脂は単独で使用するほ

10 か、2種以上を併用することもできる。

【0061】感光層には、上記各成分の他に、例えば増感剤、フルオレン系化合物、紫外線吸収剤、可塑剤、界面活性剤、レベリング剤などの種々の添加剤を添加することもできる。また感光体の感度を向上させるために、例えばターフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフレンなどの増感剤を、電荷発生剤と併用してもよい。また感光体の感度領域を調整するために、他の電荷発生剤を併用してもよい。他の電荷発生剤としては、これに限定されないが例えばセレン、セレン-テルル、セレン-ヒ素、硫化カドミウム、 $\alpha$ -シリコンなどの無機光導電材料の粉末、アゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、ペリレン系顔料、アンサンスロン系顔料、本発明のチタニルフタロシアン結晶以外の、従来のフタロシアン系顔料、インジゴ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料、ジチオケトピロピロール系顔料などの1種または2種以上があげられる。

【0062】積層型の感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生剤と結着樹脂とは、種々の割合で配合することができるが、結着樹脂100重量部に対して、電荷発生剤を5~1000重量部、特に30~500重量部、配合するのが好ましい。なお上記電荷発生剤の配合量は、電荷発生剤として、前記チタニルフタロシアン結晶を単独で用いる場合は、当該チタニルフタロシアン結晶の配合量であり、チタニルフタロシアン結晶と他の電荷発生剤とを併用する場合は、両者の合計の配合量である。

【0063】チタニルフタロシアン結晶と他の電荷発生剤とを併用する場合、他の電荷発生剤は、前述したチタニルフタロシアン結晶の効果を妨げない範囲で少量、配合するのが好ましい。具体的には、他の電荷発生剤を、チタニルフタロシアン結晶100重量部に対して、30重量部以下の割合で配合するのが好ましい。電荷輸送層を構成する電荷輸送剤と結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で、種々の割合で配合することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量部に対して、電荷輸送剤を10~500重量部、特に25~200重量部の割合で配合するのが好ましい。

50

【0064】積層型の感光層の厚みは、電荷発生層が0.01~5 $\mu$ m程度、特に0.1~3 $\mu$ m程度に形成されるのが好ましく、電荷輸送層が2~100 $\mu$ m、特に5~50 $\mu$ m程度に形成されるのが好ましい。単層型の感光体においては、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤は0.1~50重量部、特に0.5~30重量部、電荷輸送剤は20~500重量部、特に30~200重量部、配合するのが適当である。

【0065】なお、上記電荷発生剤の配合量は、前記と同様に、電荷発生剤として本発明のチタニルフタロシアニン結晶のみを用いる場合は、当該チタニルフタロシアニン結晶の配合量であり、チタニルフタロシアニン結晶と他の電荷発生剤とを併用する場合は、両者の合計の配合量である。チタニルフタロシアニン結晶と他の電荷発生剤とを併用する場合、他の電荷発生剤は、前述したチタニルフタロシアニン結晶の効果を妨げない範囲で少量、配合するのが好ましい。具体的には、他の電荷発生剤を、チタニルフタロシアニン結晶100重量部に対して、100重量部以下の割合で配合するのが好ましい。

【0066】また電荷輸送剤の配合量は、当該電荷輸送剤として、電子輸送剤、正孔輸送剤のうちのいずれか一方のみを使用する場合は、当該輸送剤のみの配合量であり、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合は、両者の合計の配合量である。また電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合、電子輸送剤は、正孔輸送剤100重量部に対して、10~100重量部の割合で配合するのが好ましい。単層型の感光層の厚みは5~100 $\mu$ m、特に10~50 $\mu$ m程度に形成されるのが好ましい。

【0067】単層型の感光層を有する感光体においては、導電性基体と感光層との間に、また、積層型の感光層を有する感光体においては、導電性基体と電荷発生層との間や、導電性基体と電荷輸送層との間、または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また上記単層型または積層型の感光層を有する感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

【0068】上記各層が形成される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができる。例えば鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮などの金属にて形成された導電性基体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料からなる基体、あるいはヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどで被覆されたガラス製の基体などが例示される。

【0069】要するに基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、充分な機械的強度を有するものが好ましい。導電性基体の形状は使用する画像形

成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状などのいずれであってもよい。感光体を構成する各層を、塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂などを、前述したテトラヒドロフランなどの有機溶媒とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器などを用いて分散混合して塗工液を調整し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

【0070】単層型感光層、および積層型感光層のうち電荷発生層などの、チタニルフタロシアニン結晶を含む層用の塗工液をつくるための有機溶媒としては、前述したようにテトラヒドロフラン、トルエン、ジクロロメタン、1,4-ジオキサンなどの1種または2種以上があげられる。またその他の層用の塗工液を作るための有機溶媒としては、上記各種溶媒の他に、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの1種または2種以上があげられる。

【0071】さらに、電荷輸送剤や電荷発生剤の分散性、感光層表面の平滑性をよくするため、塗工液には界面活性剤、レベリング剤などを添加してもよい。

【0072】

【実施例】以下に本発明を、製造例、実施例、および比較例に基づいて説明する。

〈チタニルフタロシアニン結晶〉

製造例1

(チタニルフタロシアニン化合物の合成) アルゴン置換したフラスコ中に、1,3-ジイミノイソインドリン25gと、チタンテトラブトキシド22gと、ジフェニルメタン300gとを加え、かく拌しつつ150℃まで昇温した。

【0073】つぎに、反応系から発生する蒸気を系外へ留去しながら215℃まで昇温したのち、この温度を維持しつつさらに4時間、かく拌して反応させた。反応終了後、150℃まで冷却した時点で反応混合物をフラスコから取り出し、ガラスフィルターによってろ別し、得られた固体をN,N-ジメチルホルムアミド、およびメタノールで順次洗浄したのち真空乾燥して、紫色の固体24gを得た。

(顔料化前処理) 上記チタニルフタロシアニン化合物の

合成で得られた紫色の固体 10 g を、N, N-ジメチルホルムアミド 100 ミリリットル中に加え、かく拌しつつ 130℃ に加熱して 2 時間、かく拌処理を行った。

【0074】 つぎに、2 時間経過した時点で加熱を停止し、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$  まで冷却したのちかく拌も停止し、この状態で 12 時間、液を静置して安定化処理を行った。そして安定化された液をガラスフィルターによってろ別し、得られた固体をメタノールで洗浄したのち真空乾燥して、チタニルフタロシアニン化合物の粗結晶 9.85 g を得た。

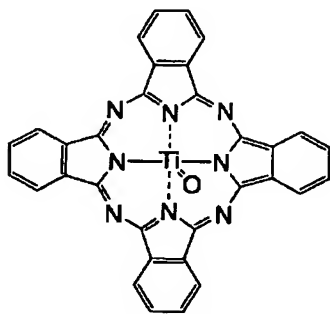
(顔料化処理) 上記顔料化前処理で得られたチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶 5 g を、ジクロロメタンとトリフルオロ酢酸との混合溶媒(体積比 4:1) 100 ミリリットルに加えて溶解した。

【0075】 つぎにこの溶液を、メタノールと水の混合溶媒(体積比 1:1) 中に滴下したのち、室温で 15 分間、かく拌し、さらに室温で 30 分間、静置して再結晶させた。つぎに上記液をガラスフィルターによってろ別し、得られた固体を洗浄液が中性になるまで水洗したのち、乾燥させずに水が存在した状態で、クロロベンゼン 200 ミリリットル中に分散させて 1 時間、かく拌した。

【0076】 そして液をガラスフィルターによってろ別したのち、得られた固体を 50℃ で 5 時間、真空乾燥させて、式(11-1)：

【0077】

【化 15】



(11-1)

【0078】 で表される無置換のチタニルフタロシアニンの結晶(青色粉末) 4.2 g を得た。

#### 製造例 2

(アシッドペースト法) 上記製造例 1 と同様にして合成し、顔料化前処理をしたチタニルフタロシアニン化合物の粗結晶 5 g を、濃硫酸 1000 ミリリットルに加えて溶解した。

【0079】 つぎにこの溶液を氷冷下の水中に滴下したのち 15 分間にわたってかく拌し、さらに  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  付近で 30 分間、静置して再結晶させた。

(ミリング処理) つぎに上記液をガラスフィルターによってろ別し、得られた個体を洗浄液が中性になるまで水洗した後、乾燥させずに水が存在した状態で、クロロベ

ンゼン 200 ミリリットル中に分散させて 1 時間、かく拌した。

【0080】 そして液をガラスフィルターによってろ別したのち、得られた個体を 50℃ で 5 時間、真空乾燥させて、前記式(11-1)で表される無置換のチタニルフタロシアニンの結晶(青色粉末) 4.0 g を得た。

#### 製造例 3

顔料化前処理工程を省略したこと以外は製造例 1 と同様にして、チタニルフタロシアニンの結晶 4.2 g を得た。

#### 【0081】 製造例 4

顔料化前処理工程のうちかく拌処理を  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  で行ったこと以外は製造例 1 と同様にして、チタニルフタロシアニンの結晶 4.3 g を得た。

#### 製造例 5

顔料化前処理工程のうち安定化処理を省略したこと以外は製造例 1 と同様にして、チタニルフタロシアニンの結晶 4.3 g を得た。

#### 【0082】 製造例 6

日本国特許第 2907121 号公報に所載の応用製造例 1 に準じてチタニルフタロシアニンの結晶を製造した。すなわち前記製造例 1 と同様にして合成した、顔料化前処理を行う前の、非結晶性のチタニルフタロシアニン 2 g をガラスビーカーに入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテルを、総量が 200 ミリリットルになるまで加えた。

【0083】 次いでこれを、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$  で 24 時間、かく拌してチタニルフタロシアニンの結晶を得た。

Cu K $\alpha$  特性 X 線回折スペクトル測定

30 上記各製造例で得られた、製造後 60 分以内のチタニルフタロシアニン結晶 0.5 g を、X 線回折装置〔理学電機(株)製の RINT1100〕のサンプルホルダーに充てんして初期測定を行った。

【0084】 ついで各結晶 0.5 g をそれぞれ、後述する実施例において塗工液に使用したテトラヒドロフラン 5 g 中に分散させ、温度  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50~60% の条件下、密閉系中で 24 時間、保管したのちテトラヒドロフランを除去して再測定を行った。なお測定の条件は、初期測定、再測定ともに下記のとおりとした。

40 X 線管球: Cu

管電圧: 40 kV

管電流: 30 mA

スタート角度:  $3.0^\circ$

ストップ角度:  $40.0^\circ$

走査速度:  $1.0^\circ/\text{分}$

示差走査熱量分析

示差走査熱量計〔理学電機(株)製の TAS-200 型、DSC8230D〕を用いて、各製造例で得られたチタニルフタロシアニン結晶の示差走査熱量分析を行った。

50 測定条件は下記のとおり。



【0085】サンプルバン：A1

昇温速度：20℃/分

以上の測定結果を図1～図18に示す。なお各製造例の、各図との対応は表1のとおりである。

【0086】

【表1】

	示差走査 熱量測定	CuK $\alpha$ 特性X線 回折 (初期測定)	CuK $\alpha$ 特性X線 回折 (再測定)
製造例1	図1	図2	図3
製造例2	図4	図5	図6
製造例3	図7	図8	図9
製造例4	図10	図11	図12
製造例5	図13	図14	図15
製造例6	図16	図17	図18

【0087】上記製造例1で得られた製造後60分以内のチタニルフタロシアン結晶は、図2に示すようにブラッグ角度 $2\theta \pm 0.2^\circ = 9.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、および $27.2^\circ$ に強いピークを有するとともに $26.2^\circ$ にピークがないことから、Y型の結晶型を有することが確認された。また上記製造例1のチタニルフタロシアン結晶をテトラヒドロフラン中に24時間、浸漬しても、図3に示すようにブラッグ角度 $2\theta \pm 0.2^\circ = 26.2^\circ$ にピークが発生していないことから、結晶はY型を維持しており、 $\beta$ 型などの他の結晶型に転移していないことが確認された。

【0088】さらに製造例1のチタニルフタロシアン結晶は、図1に示すように、吸着水の気化に伴う $90^\circ\text{C}$ 付近のピーク以外は $50^\circ\text{C}$ から $400^\circ\text{C}$ まで温度変化のピークを示さないことから、結晶転移を生じない安定したものであることが確認された。また製造例2で得られた製造後60分以内のチタニルフタロシアン結晶は、図5に示すようにブラッグ角度 $2\theta \pm 0.2^\circ = 9.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、および $27.2^\circ$ に強いピークを有するとともに $26.2^\circ$ にピークがないことから、やはりY型の結晶型を有することが確認された。

【0089】また上記製造例2のチタニルフタロシアン結晶をテトラヒドロフラン中に24時間、浸漬しても、図6に示すようにブラッグ角度 $2\theta \pm 0.2^\circ = 26.2^\circ$ にピークが発生していないことから、結晶はY型を維持しており、 $\beta$ 型などの他の結晶型に転移していないことが確認された。さらに製造例2のチタニルフタロシアン結晶は、図4に示すように、吸着水の気化に伴う $90^\circ\text{C}$ 付近のピーク以外は $50^\circ\text{C}$ から $400^\circ\text{C}$ まで温度変化のピークを示さないことから、結晶転移を生じない安定したものであることが確認された。

【0090】これに対し、製造例3～6で得られたチタニルフタロシアン結晶はいずれも、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬することによってブラッグ角度 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ のピークが小さくなり、代わ

って $26.2^\circ$ に強いピークが発生したことから、結晶がY型を維持できずに $\beta$ 型に転移していることが確認された。また上記製造例3～6のチタニルフタロシアン結晶を示差走査熱量分析したところ、このいずれのものも、吸着水の気化に伴う $90^\circ\text{C}$ 付近のピークの他に、 $247 \sim 260^\circ\text{C}$ の付近にピークを示しており、結晶転移を生じることが確認された。

〈単層型電子写真感光体〉実施例1～36前記製造例1で得たチタニルフタロシアン結晶を、電荷発生剤として使用した。

【0091】そして上記チタニルフタロシアン結晶5重量部と、正孔輸送剤としての前記式(HI-1)～(HI-17)のいずれかで表される1種の化合物70重量部と、電子輸送剤としての前記式(ET-1)～(ET-6)のいずれかで表される1種の化合物30重量部と、結着樹脂であるポリカーボネート100重量部とを、800重量部のテトラヒドロフランとともに、超音波分散機を用いて混合、分散させて単層型感光層用の塗工液を製造した。

【0092】ついでこの塗工液を製造直後、およそ60分以内に、導電性基材である、厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で30分間、熱風乾燥して、膜厚 $25\mu\text{m}$ の単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。また上記塗工液を温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \sim 60\%$ の密閉系中で24時間、貯蔵し、次いで超音波分散機で再分散させた後、同様に厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で30分間、熱風乾燥して、膜厚 $25\mu\text{m}$ の単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0093】実施例37～48

前記製造例2で得たチタニルフタロシアン結晶を電荷発生剤として使用したこと以外は実施例1～12と同様にして、単層型感光層用の塗工液を製造した。そしてこの塗工液を製造直後、およそ60分以内に、導電性基材である、厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で30分間、熱風乾燥して、膜厚 $25\mu\text{m}$ の単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0094】また上記塗工液を温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \sim 60\%$ の密閉系中で24時間、貯蔵し、次いで超音波分散機で再分散させた後、同様に厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で30分間、熱風乾燥して、膜厚 $25\mu\text{m}$ の単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

比較例1～36

前記製造例3で得たチタニルフタロシアン結晶を電荷発生剤として使用したこと以外は実施例1～36と同様にして、単層型感光層用の塗工液を製造した。

【0095】そしてこの塗工液を製造直後、およそ60分以内に、導電性基材である、厚み1mmのアルミニウ

ム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚25 $\mu$ mの単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。また上記塗工液を温度23 $\pm$ 1℃、相対湿度50～60%の密閉系中で24時間、貯蔵し、次いで超音波分散機で再分散させた後、同様に厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚25 $\mu$ mの単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0096】比較例37～48

前記製造例6で得たチタニルフタロシアニン結晶を電荷発生剤として使用したこと以外は実施例1～12と同様にして、単層型感光層用の塗工液を製造した。そしてこの塗工液を製造直後、およそ60分以内に、導電性基材である、厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚25 $\mu$ mの単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0097】また上記塗工液を温度23 $\pm$ 1℃、相対湿度50～60%の密閉系中で24時間、貯蔵し、次いで超音波分散機で再分散させた後、同様に厚み1mmのア＊

＊ルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚25 $\mu$ mの単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

感度特性試験(1)

上記各実施例、比較例で作製した電子写真感光体を、ドラム感度試験機を用いて、コロナ放電により、表面電位+700Vに帯電させた。

【0098】ついでバンドパスフィルターを用いて波長780nm、半値幅20nmに単色化した光強度8 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>の光を、上記電子写真感光体の表面に1.5秒間、露光しつつ、上記の露光開始から0.5秒後の表面電位を露光後電位として測定した。そして各実施例、比較例で作製した電子写真感光体のうち、前述した製造直後の塗工液を用いて感光層を形成したものの露光後電位Vr<sub>1</sub>(V)と、24時間、貯蔵後の塗工液を用いて感光層を形成したものの露光後電位Vr<sub>2</sub>(V)とによって、各感光体の感度特性を評価した。

【0099】結果を表2～表9に示す。

【0100】

【表2】

	CGM	HTM	ETM	Vr <sub>1</sub> (V)	Vr <sub>2</sub> (V)
実施例1	全て製造例1	HT-1	ET-1	130	132
実施例2		HT-6	ET-1	178	176
実施例3		HT-7	ET-1	128	128
実施例4		HT-9	ET-1	110	112
実施例5		HT-12	ET-1	165	166
実施例6		HT-13	ET-1	157	158
実施例7		HT-14	ET-1	160	161
実施例8		HT-2	ET-2	140	143
実施例9		HT-5	ET-2	180	179
実施例10		HT-10	ET-2	123	126
実施例11		HT-15	ET-2	149	151
実施例12		HT-16	ET-2	150	149

【0101】

※ ※【表3】

	CGM	HTM	ETM	Vr <sub>1</sub> (V)	Vr <sub>2</sub> (V)
実施例13	全て製造例1	HT-3	ET-3	120	123
実施例14		HT-7	ET-3	118	119
実施例15		HT-9	ET-3	98	101
実施例16		HT-11	ET-3	106	104
実施例17		HT-15	ET-3	136	138
実施例18		HT-17	ET-3	130	132
実施例19		HT-3	ET-4	126	125
実施例20		HT-4	ET-4	145	148
実施例21		HT-8	ET-4	123	126
実施例22		HT-11	ET-4	119	120
実施例23		HT-13	ET-4	141	140
実施例24		HT-16	ET-4	130	129

【0102】

【表4】

	CGM	HTM	ETM	Vr <sub>1</sub> (V)	Vr <sub>2</sub> (V)
実施例 25	全て 製造例 1	HT-1	ET-5	151	153
実施例 26		HT-4	ET-5	170	170
実施例 27		HT-6	ET-5	168	171
実施例 28		HT-11	ET-5	137	136
実施例 29		HT-14	ET-5	180	178
実施例 30		HT-17	ET-5	147	148
実施例 31		HT-2	ET-6	138	140
実施例 32		HT-3	ET-6	134	138
実施例 33		HT-7	ET-6	140	142
実施例 34		HT-10	ET-6	118	118
実施例 35		HT-15	ET-6	152	155
実施例 36		HT-17	ET-6	130	130

【0103】

\* \* 【表5】

	CGM	HTM	ETM	Vr <sub>1</sub> (V)	Vr <sub>2</sub> (V)
実施例 37	全て 製造例 2	HT-1	ET-1	128	130
実施例 38		HT-6	ET-1	178	177
実施例 39		HT-7	ET-1	128	126
実施例 40		HT-9	ET-1	111	112
実施例 41		HT-12	ET-1	167	165
実施例 42		HT-13	ET-1	157	155
実施例 43		HT-14	ET-1	161	160
実施例 44		HT-2	ET-2	140	141
実施例 45		HT-5	ET-2	178	177
実施例 46		HT-10	ET-2	125	123
実施例 47		HT-15	ET-2	150	150
実施例 48		HT-16	ET-2	148	147

【0104】

※ ※ 【表6】

	CGM	HTM	ETM	Vr <sub>1</sub> (V)	Vr <sub>2</sub> (V)
比較例 1	全て 製造例 3	HT-1	ET-1	129	535
比較例 2		HT-6	ET-1	183	588
比較例 3		HT-7	ET-1	131	601
比較例 4		HT-9	ET-1	108	545
比較例 5		HT-12	ET-1	163	576
比較例 6		HT-13	ET-1	160	542
比較例 7		HT-14	ET-1	162	602
比較例 8		HT-2	ET-2	136	585
比較例 9		HT-5	ET-2	178	590
比較例 10		HT-10	ET-2	126	543
比較例 11		HT-15	ET-2	152	550
比較例 12		HT-16	ET-2	154	533

【0105】

★ ★ 【表7】

	CGM	HTM	ETM	Vr <sub>1</sub> (V)	Vr <sub>2</sub> (V)
比較例 13	全て 製造例 3	HT-3	ET-3	124	536
比較例 14		HT-7	ET-3	120	588
比較例 15		HT-9	ET-3	103	598
比較例 16		HT-11	ET-3	103	552
比較例 17		HT-15	ET-3	140	577
比較例 18		HT-17	ET-3	126	554
比較例 19		HT-3	ET-4	125	610
比較例 20		HT-4	ET-4	145	585
比較例 21		HT-8	ET-4	120	588
比較例 22		HT-11	ET-4	120	548
比較例 23		HT-13	ET-4	138	544
比較例 24		HT-16	ET-4	132	540

【0106】

【表8】

	CGM	HTM	ETM	V <sub>r1</sub> (V)	V <sub>r2</sub> (V)
比較例 25	全て 製造例 3	HT-1	ET-5	150	541
比較例 26		HT-4	ET-5	168	592
比較例 27		HT-6	ET-5	170	600
比較例 28		HT-11	ET-5	134	548
比較例 29		HT-14	ET-5	183	577
比較例 30		HT-17	ET-5	149	545
比較例 31		HT-2	ET-6	136	610
比較例 32		HT-3	ET-6	137	592
比較例 33		HT-7	ET-6	138	598
比較例 34		HT-10	ET-6	120	551
比較例 35		HT-15	ET-6	149	552
比較例 36		HT-17	ET-6	133	542

【0107】

\* \* 【表9】

	CGM	HTM	ETM	V <sub>r1</sub> (V)	V <sub>r2</sub> (V)
比較例 37	全て 製造例 6	HT-1	ET-1	130	483
比較例 38		HT-6	ET-1	181	525
比較例 39		HT-7	ET-1	128	550
比較例 40		HT-9	ET-1	111	503
比較例 41		HT-12	ET-1	164	518
比較例 42		HT-13	ET-1	160	499
比較例 43		HT-14	ET-1	161	542
比較例 44		HT-2	ET-2	138	541
比較例 45		HT-5	ET-2	180	544
比較例 46		HT-10	ET-2	125	493
比較例 47		HT-15	ET-2	149	505
比較例 48		HT-16	ET-2	151	490

【0108】表より、製造例3および6のチタニルフタロシアニン結晶を使用した比較例1～48の電子写真感光体は、製造後24時間に亘って貯蔵した塗工液を使用して単層型感光層を形成した感光体の露光後電位V<sub>r1</sub> (V)が、製造直後の塗工液を用いて単層型感光層を形成した感光体の露光後電位V<sub>r1</sub> (V)に比べて著しく増加していた。そしてこのことから、製造例3、6のチタニルフタロシアニン結晶は、塗工液の貯蔵によって感光体の感度特性が著しく低下することがわかった。

【0109】これに対し、製造例1および2の、本発明のチタニルフタロシアニン結晶を使用した実施例1～48の電子写真感光体は、製造直後の塗工液を用いて単層型感光層を形成した感光体の露光後電位V<sub>r1</sub> (V)と、製造後24時間に亘って貯蔵した塗工液を使用して単層型感光層を形成した感光体の露光後電位V<sub>r1</sub> (V)とが殆ど変化していなかった。そしてこのことから、製造例1、2のチタニルフタロシアニン結晶を使用すれば、塗工液製造後の経過期間にかかわらず常に安定して、良好な感度特性を有する感光体を製造できることが確認された。

〈積層型電子写真感光体〉

実施例49～65

前記製造例1で得たチタニルフタロシアニン結晶を、電荷発生剤として使用した。

【0110】そして上記チタニルフタロシアニン結晶2.5重量部と、結着樹脂であるポリビニルブチラール1重量部とを、15重量部のテトラヒドロフランとともに

に、超音波分散機を用いて混合、分散させて、積層型感光層のうち電荷発生層用の塗工液を得た。次いでこの塗工液を製造直後、およそ60分以内に、導電性基材である、厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚0.5μmの電荷発生層を形成した。

【0111】また正孔輸送剤としての、前記式(HT-1)～(HT-17)のいずれかで表される1種の化合物1重量部と、結着樹脂であるポリカーボネート1重量部とを、10重量部のトルエンとともに、超音波分散機を用いて混合、分散させて、電荷輸送層用の塗布液を得た。そしてこの塗布液を、上記電荷発生層上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して、積層型感光層を有する電子写真感光体を製造した。

【0112】また一方、上記塗工液を温度23±1℃、相対湿度50～60%の密閉系中で24時間、貯蔵し、次いで超音波分散機で再分散させた後、同様に厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚0.5μmの電荷発生層を形成した。そしてこの電荷発生層上に、前記と同じ電荷輸送層用の塗布液を、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して、積層型感光層を有する電子写真感光体を製造した。

【0113】比較例49～65

前記製造例3で得たチタニルフタロシアニン結晶を電荷

発生剤として使用したこと以外は実施例49～65と同様に、積層型感光層のうち電荷発生層用の塗工液を製造した。そしてこの電荷発生層用の塗工液を製造直後、およそ60分以内に、導電性基材である、厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚0.5μmの電荷発生層を形成し、その上に前記と同じ電荷輸送層用の塗布液を、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して、積層型感光層を有する電子写真感光体を製造した。

【0114】また一方、上記塗工液を温度23±1℃、相対湿度50～60%の密閉系中で24時間、放置して超音波分散機で再分散させた後、同様に厚み1mmのアルミニウム基板上に、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚0.5μmの電荷発生層を形成した。そしてこの電荷発生層上に、前記と同じ電荷輸送層用の塗布液を、ワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で30分間、熱風乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して、積層型感光層を有する電子写真感光体を製造した。

#### 【0115】感度特性試験(2)

上記各実施例、比較例で作製した電子写真感光体を、ドラム感度試験機を用いて、コロナ放電により、表面電位-700Vに帯電させた。ついでバンドパスフィルターを用いて波長780nm、半値幅20nmに単色化した光強度8μW/cm<sup>2</sup>の光を、上記電子写真感光体の表面に1.5秒間、露光しつつ、上記の露光開始から0.\*

\*5秒後の表面電位を露光後電位として測定した。

【0116】そして各実施例、比較例で作製した電子写真感光体のうち、製造直後の塗工液を用いて電荷発生層を形成したものの露光後電位V<sub>r1</sub>(V)と、24時間、貯蔵後の塗工液を用いて電荷発生層を形成したものの露光後電位V<sub>r2</sub>(V)とによって、各感光体の感度特性を評価した。結果を表10、11に示す。

【0117】

【表10】

	CGM	HTM	V <sub>r1</sub> (V)	V <sub>r2</sub> (V)
実施例49	全て 製造例 1	HT-1	-132	-133
実施例50		HT-2	-110	-111
実施例51		HT-3	-265	-265
実施例52		HT-4	-115	-117
実施例53		HT-5	-178	-177
実施例54		HT-6	-142	-144
実施例55		HT-7	-110	-112
実施例56		HT-8	-114	-111
実施例57		HT-9	-92	-95
実施例58		HT-10	-95	-99
実施例59		HT-11	-112	-115
実施例60		HT-12	-124	-125
実施例61		HT-13	-152	-153
実施例62		HT-14	-155	-157
実施例63		HT-15	-144	-145
実施例64		HT-16	-140	-140
実施例65		HT-17	-133	-136

【0118】

【表11】

	CGM	HTM	V <sub>r1</sub> (V)	V <sub>r2</sub> (V)
比較例49	全て 製造例 3	HT-1	-131	-570
比較例50		HT-2	-112	-555
比較例51		HT-3	-267	-601
比較例52		HT-4	-120	-558
比較例53		HT-5	-177	-586
比較例54		HT-6	-144	-575
比較例55		HT-7	-111	-557
比較例56		HT-8	-117	-601
比較例57		HT-9	-95	-544
比較例58		HT-10	-100	-589
比較例59		HT-11	-114	-548
比較例60		HT-12	-122	-552
比較例61		HT-13	-155	-583
比較例62		HT-14	-155	-587
比較例63		HT-15	-145	-582
比較例64		HT-16	-141	-579
比較例65		HT-17	-133	-570

【0119】表より、製造例3のチタニルフタロシアニン結晶を使用した比較例49～65の電子写真感光体は、製造後24時間に亘って貯蔵した塗工液を使用して電荷発生層を形成した感光体の露光後電位V<sub>r2</sub>(V)が、製造直後の塗工液を用いて電荷発生層を形成した感光体の露光後電位V<sub>r1</sub>(V)に比べて著しく増加して

いた。そしてこのことから、製造例3のチタニルフタロシアニン結晶は、塗工液の貯蔵によって感光体の感度特性が著しく低下することがわかった。

【0120】これに対し、製造例1の、本発明のチタニルフタロシアニン結晶を使用した実施例49～65の電子写真感光体は、製造直後の塗工液を用いて電荷発生層

を形成した感光体の露光後電位 $V_{r1}$  (V)と、製造後24時間に亘って貯蔵した塗工液を使用して電荷発生層を形成した感光体の露光後電位 $V_{r2}$  (V)とが殆ど変化していなかった。そしてこのことから、製造例1のチタニルフタロシアニン結晶を使用すれば、塗工液製造後の経過期間にかかわらず常に安定して、良好な感度特性を有する感光体を製造できることが確認された。

#### 【0121】単離後安定性試験

前記実施例1、および比較例1で製造した単層型電子写真感光体からそれぞれ感光層をはく離し、温度 $23 \pm 1$  °C、相対湿度50～60%の条件下でテトラヒドロフランに溶解した。そしてつぎに、この溶液をろ過してチタニルフタロシアニン結晶を単離したのち、単離直後、および単離したチタニルフタロシアニン結晶をテトラヒドロフラン中に分散させて、温度 $23 \pm 1$  °C、相対湿度50～60%の密閉系中で24時間、浸漬して回収した後の、それぞれの時点のサンプルにおける、CuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを、前記と同様にして測定した。

【0122】以上の測定結果を図19～図22に示す。なお各サンプルの、各図との対応は下記のとおりである。

#### 【0123】

##### 【表12】

感光体	チタニルフタロシアニン結晶	CuK $\alpha$ 特性X線回折(単離直後)	CuK $\alpha$ 特性X線回折(回収後)
実施例1	製造例1	図19	図20
比較例1	製造例3	図21	図22

【0124】図19および図20の結果より、実施例1の単層型電子写真感光体から単離されたチタニルフタロシアニン結晶は、単離直後および24時間浸漬後のいずれにおいても、ブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に強いピークを有するものの、 $26.2^\circ$ にはピークが見られなかった。そしてこのことから、実施例1の感光体で使用した製造例1のチタニルフタロシアニン結晶は、感光体の製造後も安定に結晶型を維持できることが確認された。

【0125】一方、図21および図22の結果より、比較例1の単層型電子写真感光体から単離されたチタニルフタロシアニン結晶は、単離直後こそブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ に強いピークを有しており、 $26.2^\circ$ にはピークが見られなかったが、24時間浸漬後にはブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ = 26.2^\circ$ のピークの強度が、 $27.2^\circ$ のピークの強度のおよそ410%まで増加していた。そしてこのことから、比較例1の感光体で使用した製造例3のチタニルフタロシアニン結晶は、感光体の製造後に、テトラヒドロフラン中で安定に結晶型を維持できないことが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造例1で得たチタニルフタロシアニン結晶を示差走査熱量分析した結果を示すグラフである。

【図2】上記製造例1のチタニルフタロシアニン結晶の、合成直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図3】上記製造例1のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図4】製造例2で得たチタニルフタロシアニン結晶を示差走査熱量分析した結果を示すグラフである。

【図5】上記製造例2のチタニルフタロシアニン結晶の、合成直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図6】上記製造例2のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図7】製造例3で得たチタニルフタロシアニン結晶を示差走査熱量分析した結果を示すグラフである。

【図8】上記製造例3のチタニルフタロシアニン結晶の、合成直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図9】上記製造例3のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図10】製造例4で得たチタニルフタロシアニン結晶を示差走査熱量分析した結果を示すグラフである。

【図11】上記製造例4のチタニルフタロシアニン結晶の、合成直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図12】上記製造例4のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図13】製造例5で得たチタニルフタロシアニン結晶を示差走査熱量分析した結果を示すグラフである。

【図14】上記製造例5のチタニルフタロシアニン結晶の、合成直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図15】上記製造例5のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図16】製造例6で得たチタニルフタロシアニン結晶を示差走査熱量分析した結果を示すグラフである。

【図17】上記製造例6のチタニルフタロシアニン結晶の、合成直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

ルを示すグラフである。

【図18】上記製造例6のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図19】実施例1で製造した感光体の感光層から単離した、前記製造例1のチタニルフタロシアニン結晶の、単離直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

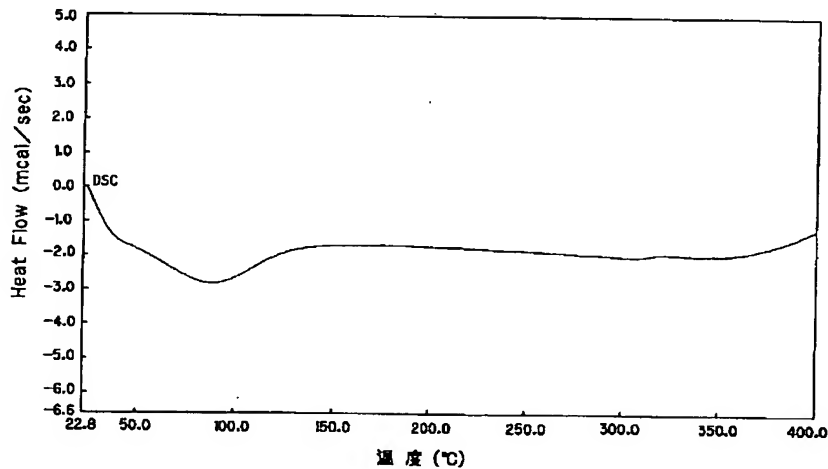
【図20】上記単離した製造例1のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬し\*

\*たのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

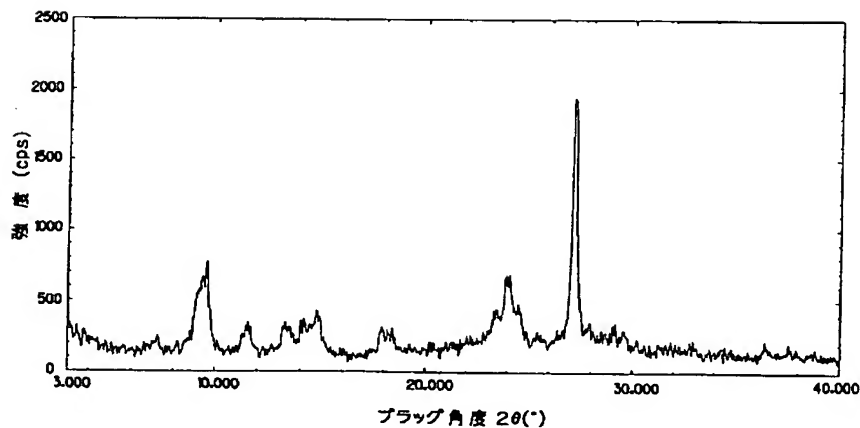
【図21】比較例1で製造した感光体の感光層から単離した、前記製造例3のチタニルフタロシアニン結晶の、単離直後の時点でのCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

【図22】上記単離した製造例3のチタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフラン中に24時間、浸漬したのち、再び測定したCuK $\alpha$ 特性X線回折スペクトルを示すグラフである。

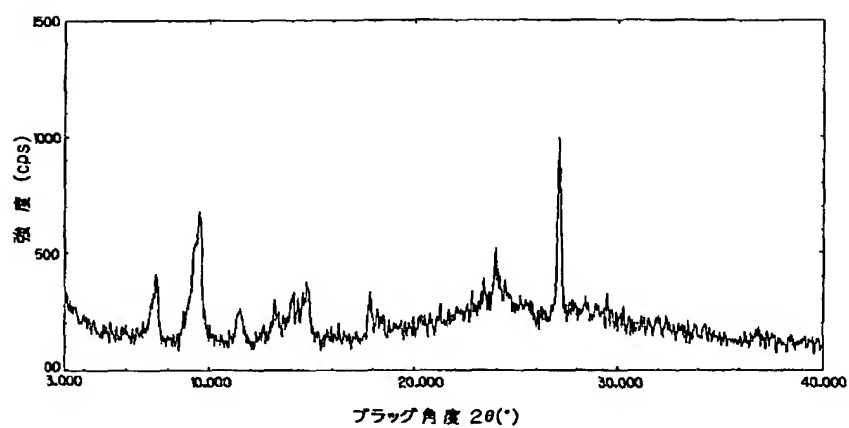
【図1】



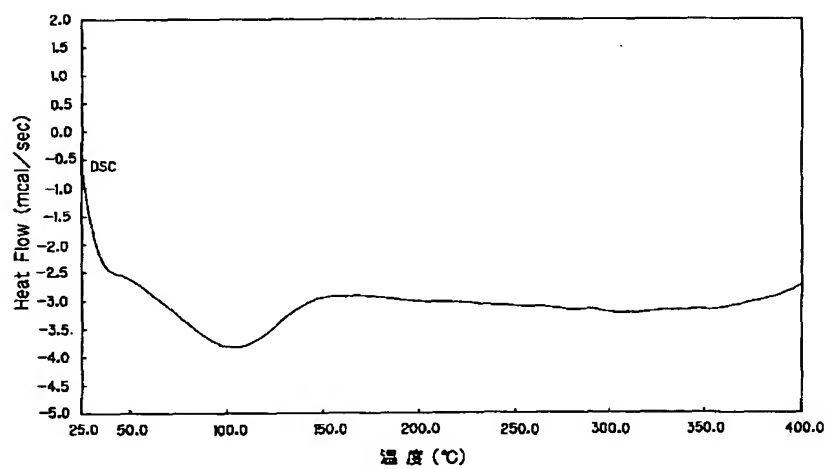
【図2】



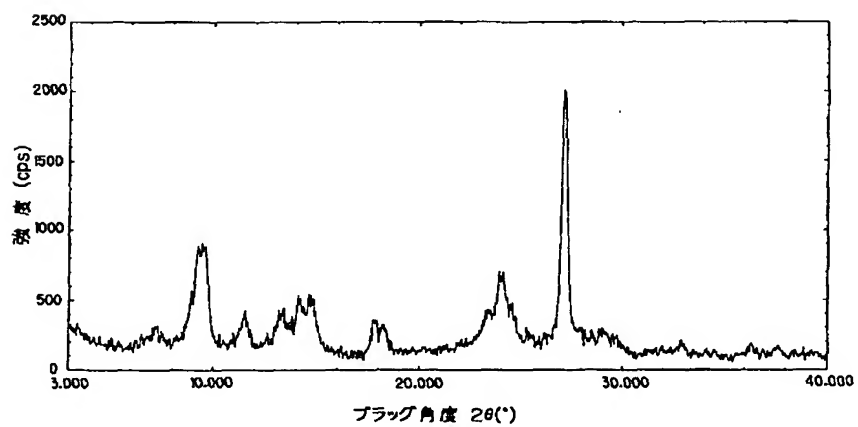
【図3】



【図4】

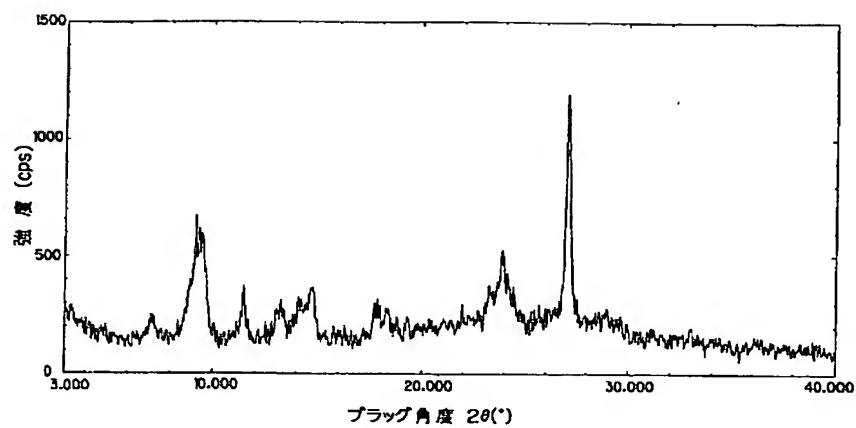


【図5】

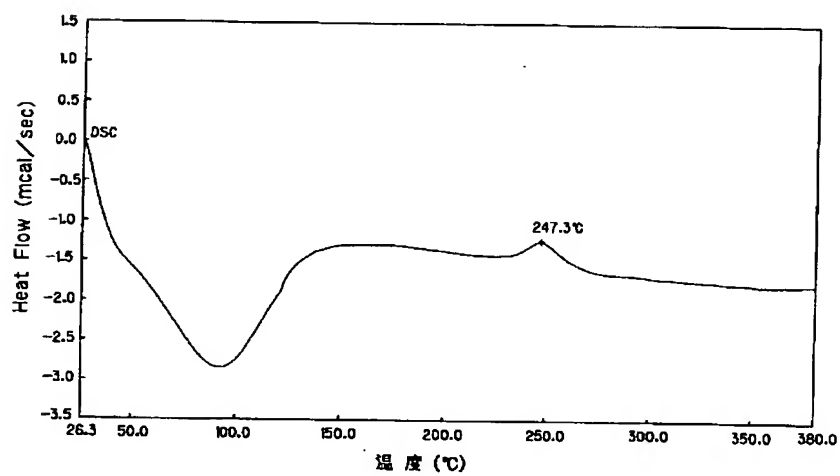




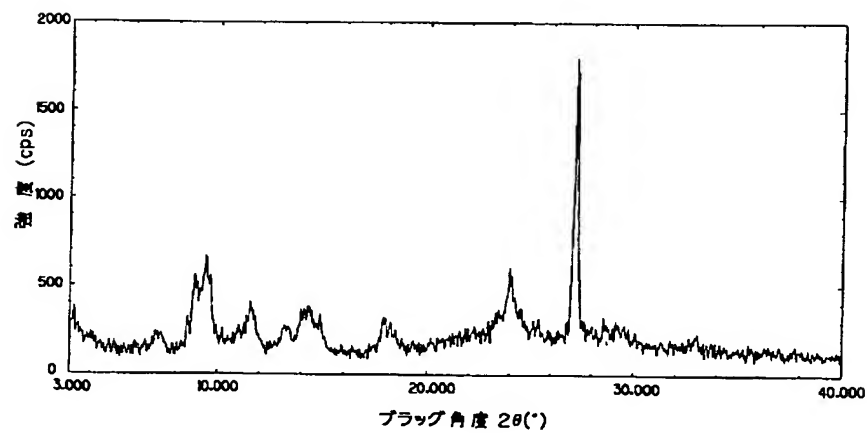
【図6】



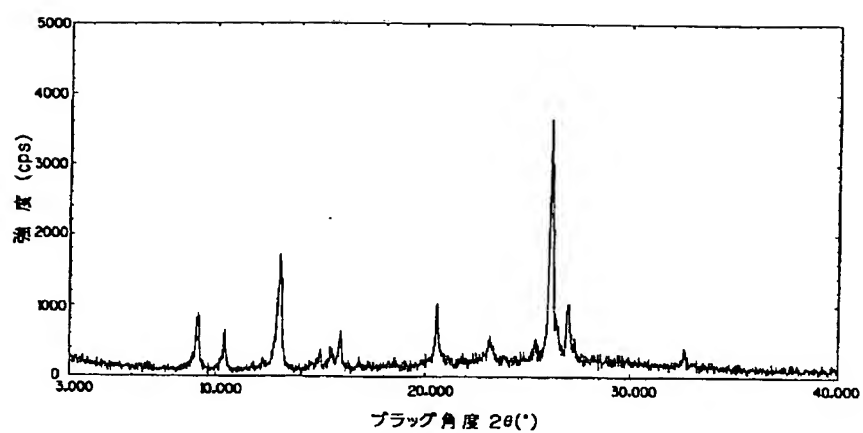
【図7】



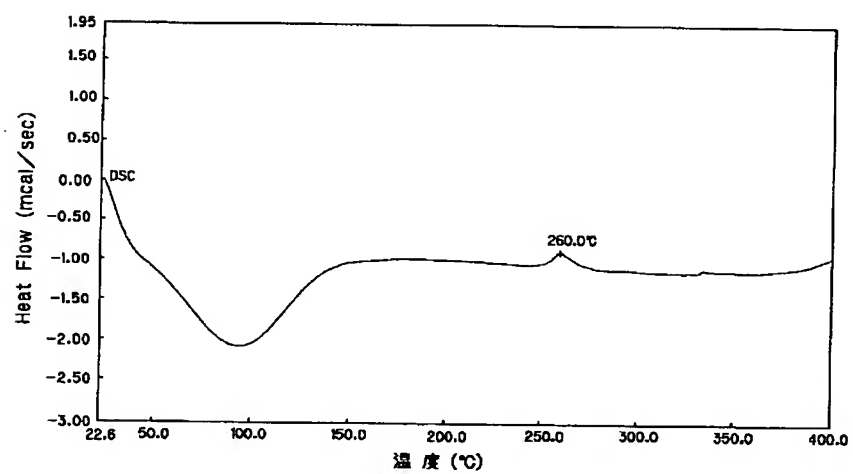
【図8】



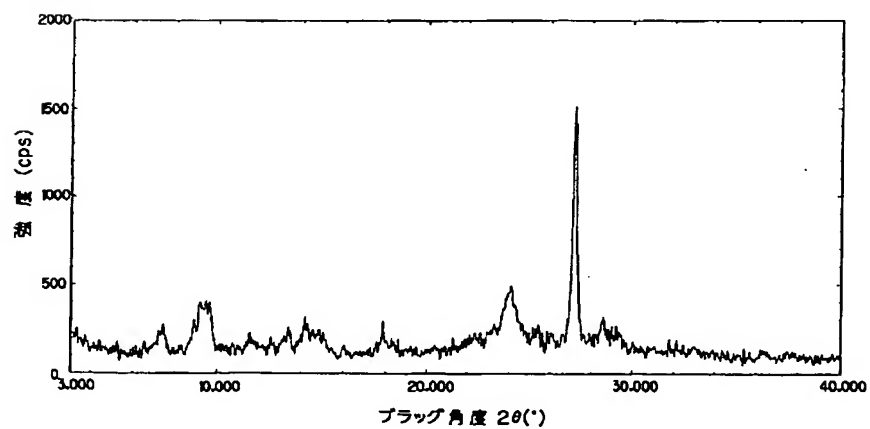
【図9】



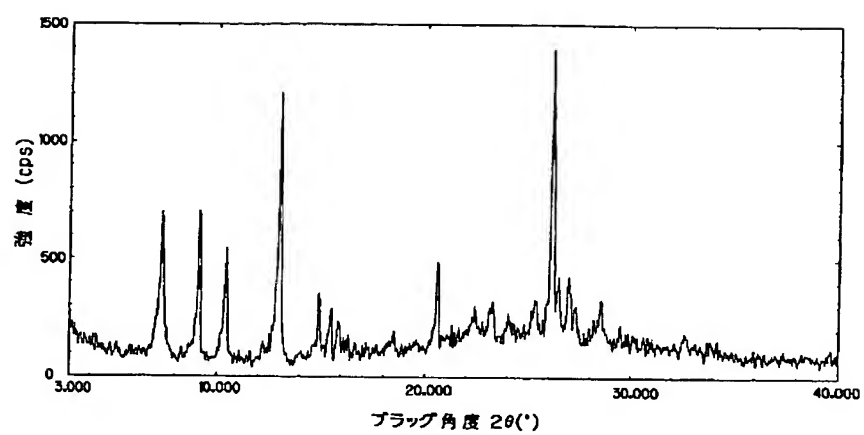
【図10】



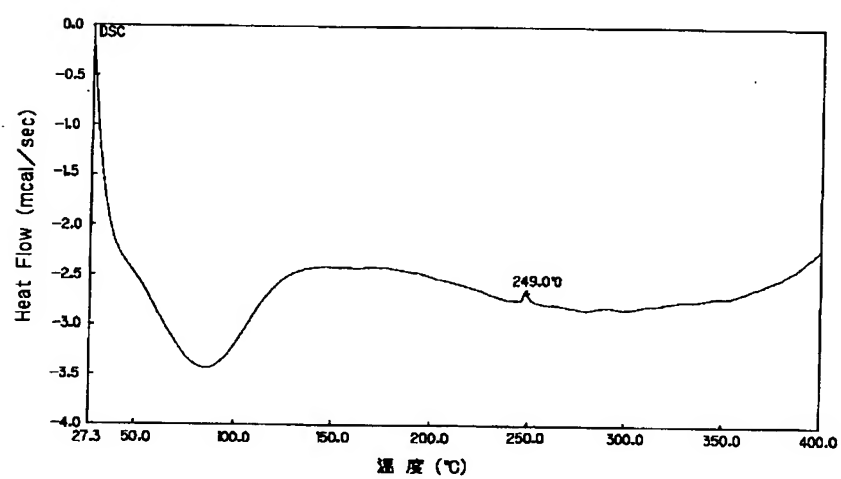
【図11】



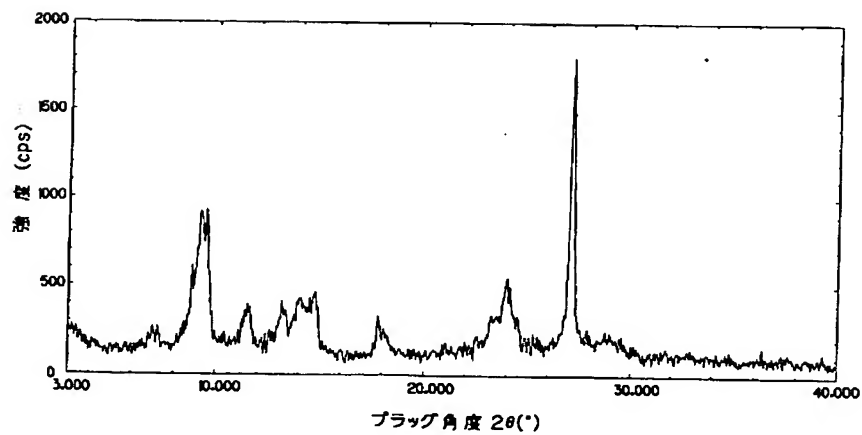
【図12】



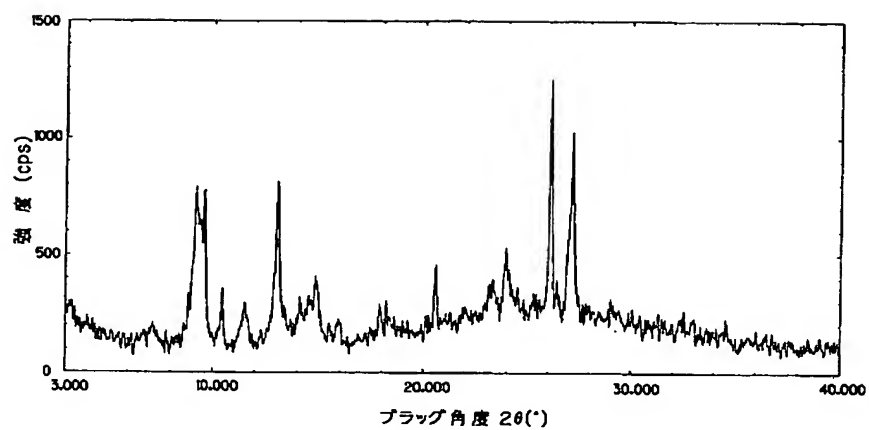
【図13】



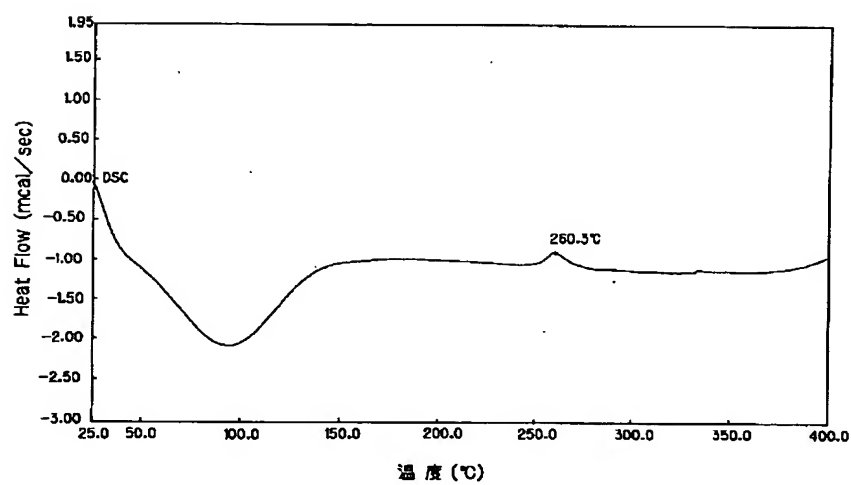
【図14】



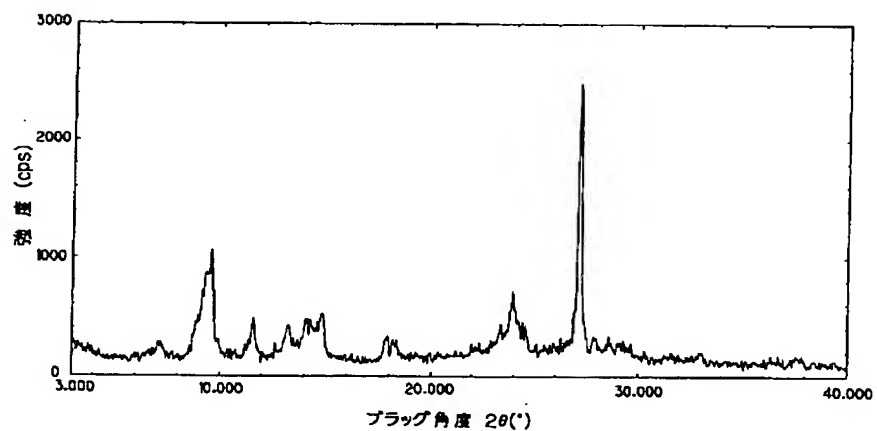
【図15】



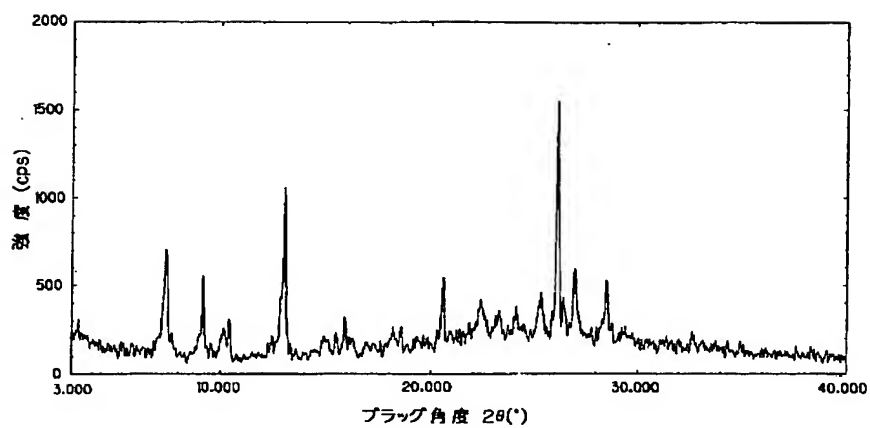
【図16】



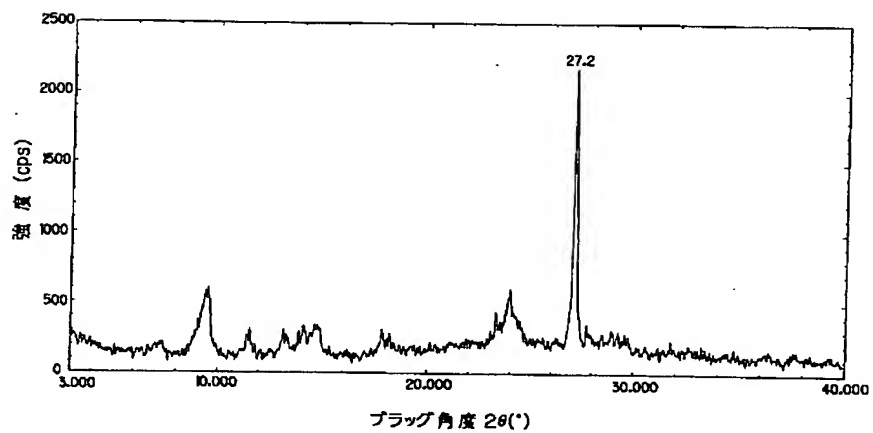
【図17】



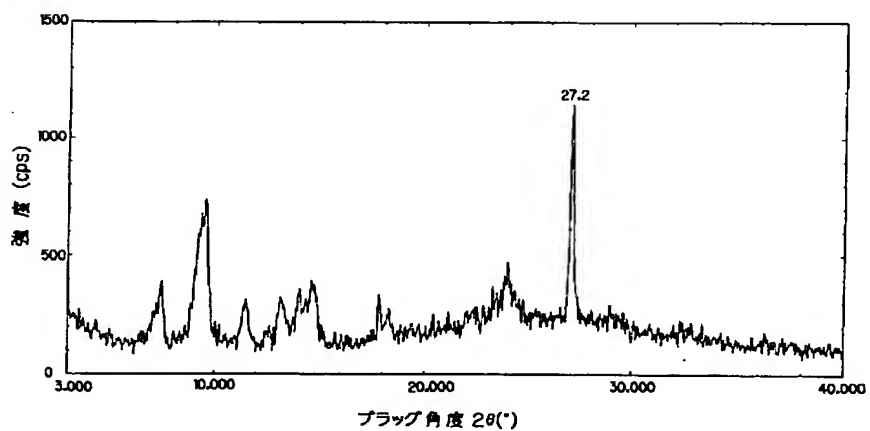
【図18】



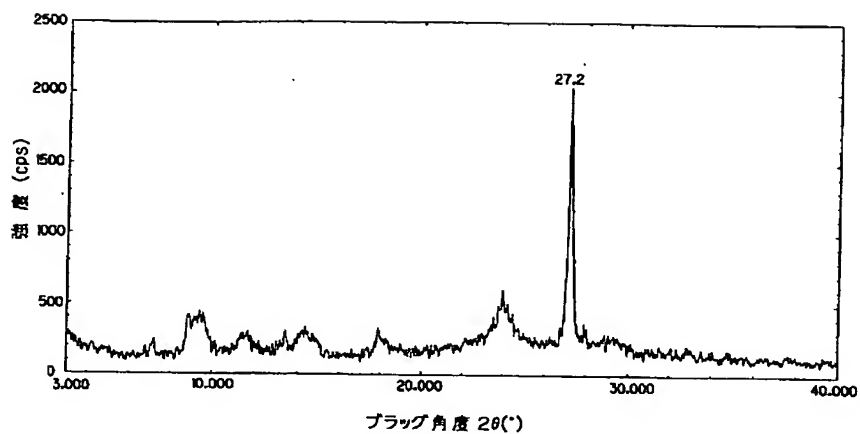
【図19】



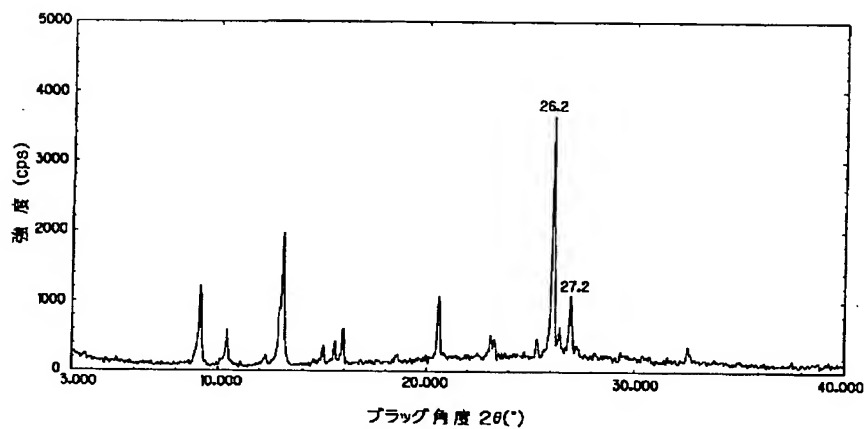
【図20】



【図21】



【図22】




---

フロントページの続き

(72)発明者 川口 博文  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
京セラミタ株式会社内

(72)発明者 伊原 光男  
大阪府大阪市鶴見区横堤4-14-19

(72)発明者 廣島 進  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
京セラミタ株式会社内

(72)発明者 窪嶋 大輔  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
京セラミタ株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 BA39 EA05 FA13